

69

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 630 908 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94108907.0**

(51) Int. Cl.⁵: **C08F 2/00, C08F 20/02**

(22) Anmeldetag: **10.06.94**

(30) Priorität: **22.06.93 DE 4320660**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.12.94 Patentblatt 94/52

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder: **Deckers, Andreas, Dr.**
Schulstrasse 11
D-55234 Flomborn (DE)
Erfinder: **Schatz, Wolfgang, Dr.**
Lisztstrasse 140
D-67061 Ludwigshafen (DE)
Erfinder: **Endlich, Karl-Ludwig**
Sackgaesschen 2
D-55120 Mainz (DE)
Erfinder: **Zimmer, Günther, Dr.**
Wildrosenweg 8
D-55129 Mainz (DE)

(54) **Verfahren zur Reduzierung des Wandbelages bei der Suspensionspolymerisation von Acryl- und/oder Methacrylgruppen-haltigen Monomeren.**

(57) Reduzierung des Wandbelages in Reaktionsbehältern bei der Suspensionspolymerisation von Acryl- und/oder Methacrylgruppen-haltigen Monomeren sowie Verwendung eines Puffers und eines Dispergiermittels zur Reduzierung des Wandbelages in Reaktionsbehältern bei der Suspensionspolymerisation von Acryl- und/oder Methacrylgruppen-haltigen Monomeren.

EP 0 630 908 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Reduzierung des Wandbelages in Reaktionsbehältern bei der Suspensionspolymerisation von Acryl- und/oder Methacrylgruppen-haltigen Monomeren in an sich bekannter Weise.

Des weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung eines Puffers und eines Dispergiermittels zur Reduzierung des Wandbelages in Reaktionsbehältern bei der Suspensionspolymerisation von Acryl- und/oder Methacrylgruppen-haltigen Monomeren.

Die Suspensionspolymerisation von vinylisch ungesättigten Monomeren ist ein bewährtes Verfahren zur Herstellung technisch relevanter Kunststoffe. Auf diese Weise werden in der Regel neben Polystyrol auch in großem Maße Polymethylmethacrylat (PMMA)-Formmassen produziert.

Wie bei allen Polymerisationen bildet sich im Verlauf der Reaktion im allgemeinen an den Reaktorwänden ein polymerer Belag, der einerseits den Wärmeübergang in das Temperiermedium (Heizen, Kühlen) verschlechtert und andererseits auch die Produkteigenschaften beeinflusst. Daher ist es notwendig, entweder die Belagsbildung zu unterdrücken oder den Belag häufig zu entfernen.

Bei stark wandhaftenden Polymermaterialien wie PMMA verwendet man häufig emaillierte Polymerisationskessel, die aufgrund ihrer glatten Oberfläche nur wenig Belag ansetzen. Die Emaille ist allerdings sehr stoß- und kratzempfindlich, so daß im Laufe der Zeit im Kessel sogenannte "blanke" Stellen entstehen, die wiederum Polymerbelag bilden. Daher wäre es von Vorteil, Kessel aus Edelstahl einzusetzen.

In der Praxis werden die Polymer-Beläge in Edelstahlkesseln z.B. durch eine Hochdruckwasserreinigung entfernt. Dies ist allerdings technisch sehr aufwendig und somit kostenintensiv.

Die Verwendung von Additiven während der Suspensionspolymerisation, z.B. Derivate des Phenols (EP 372 968), führt zwar zu einer Verminderung der Belagsbildung, doch sind die so erhältlichen Polymerisate verfärbt. Insbesondere für die Herstellung von transparenten Werkstoffen wie PMMA oder Polystyrol ist dieser Nachteil nicht tragbar.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Reduzierung des Wandbelags in Reaktionsbehältern bei der Suspensionspolymerisation von Acryl- und/oder Methacrylgruppen-haltigen Monomeren bereitzustellen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Reduzierung des Wandbelages in Reaktionsbehältern bei der Suspensionspolymerisation von Acryl- und/oder Methacrylgruppen-haltigen Monomeren in an sich bekannter Weise gefunden, indem man die Polymerisation in Gegenwart eines Puffers, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zitronensäure, Alkalimetallzitraten, Erdalkalimetallzitraten und Ammoniumzitraten und eines Dispergiermittels durchführt, wobei man einen Teil des Dispergiermittels erst bei fortgeschrittener Polymerisation zugebt und als Dispergiermittel ein Copolymerisat, erhältlich aus Methacrylsäure und einem C₁-C₄-Alkylester der Methacrylsäure, einsetzt.

Des weiteren wurde die Verwendung eines Puffers und eines Dispergiermittels zur Reduzierung des Wandbelages in Reaktionsbehältern bei der Suspensionspolymerisation von Acryl- und/oder Methacrylgruppen-haltigen Monomeren gefunden.

Als Acryl- und/oder Methacrylgruppen-haltigen Monomere setzt man bevorzugt C₁-C₁₈-Alkylester der Acrylsäure wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Oktyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl-, Lauryl- oder Stearylacrylat, bevorzugt Methylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren, und/oder C₁-C₁₈-Alkylester der Methacrylsäure wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Oktyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl-, Lauryl- oder Stearylmethacrylat, bevorzugt Methylmethacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren ein.

Als besonders vorteilhaft haben sich nach den bisherigen Beobachtungen Polymerisate aus 80 bis 99 Gew.-% Methylmethacrylat und 1 bis 20 Gew.-% Methylacrylat erwiesen.

Als Puffer verwendet man erfindungsgemäß Zitronensäure und deren wasserlösliche Salze, bevorzugt Alkalimetall- und Erdalkalimetallzitate sowie Ammoniumzitate. Beispielhaft seien genannt: Lithium-, Natrium-, Kaliumdihydrogenzitat, Dilithium-, Dinatrium-, Dikalium-, Diammonium-, Magnesium-, Calciumhydrogenzitat, Trilithium-, Trinatrium-, Trikalium-, Triammoniumzitat, Trimagnesium- und Tricalciumdizitat.

Vorzugsweise setzt man eine Mischung von Zitronensäure und einem der oben genannten Salze ein, wobei eine Mischung aus Zitronensäure und einem Trialkalimetallzitat, besonders bevorzugt Trinatriumzitat, bevorzugt wird.

Die Menge an Puffer liegt im allgemeinen im Bereich von 0,001 bis 2 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,002 bis 0,1 Gew.-%. Bei einer Mischung aus Zitronensäure und eines ihrer Salze wählt man das Molverhältnis von Zitat zu Zitronensäure - je nach gewünschtem pH-Wert - im allgemeinen im Bereich von 100:1 bis 1:1.

Die Polymerisation führt man erfindungsgemäß in Gegenwart von bis zu 5, bevorzugt von 0,001 bis 1, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das in der Reaktionsmischung vorhandene

Wasser, Dispergiernmitteln durch.

Als Dispergiernmittel setzt man erfindungsgemäß ein Copolymerisat, erhältlich aus Methacrylsäure und einem C₁-C₄-Alkylester der Methacrylsäure wie Methyl-, Ethyl-, n-, i-Propyl, n-, i-, sek.- oder tert.-Butylmethacrylat, vorzugsweise Methylmethacrylat, ein.

5 Dispergiernmittel auf der Basis von Polyvinylalkohol oder Polyacrylsäure führen nach den bisherigen Beobachtungen zu keiner Reduzierung des Wandbelages.

Diese Copolymerisate kann man als (Poly-)Säure oder als Alkalimetall- oder Ammoniumsalze einsetzen, wobei die Alkalimetallsalze bevorzugt sind. Insbesondere eignen sich nach den bisherigen Beobachtungen Polymerisate aus 60 bis 70 Gew.-% Methacrylsäure und 30 bis 40 Gew.-% Methylmethacrylat, deren freie
10 Carboxylgruppen mit Natronlauge neutralisiert wurden.

Erfindungsgemäß setzt man einen Teil des Dispergiernmittels erst bei fortgeschrittener Polymerisation zu. Vorzugsweise verfährt man dabei so, daß man 5 bis 30, bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-% des Dispergiernmittels erst bei Monomerumsätzen im Bereich von 20 bis 80, bevorzugt von 30 bis 70 %, dem Reaktionsgemisch zusetzt. Unter Monomerumsatz ist hierbei die zu Polymer umgesetzte Menge des am
15 schnellsten reagierenden Monomeren gemeint (in der Regel Methylmethacrylat).

Ansonsten nimmt man üblicherweise die Polymerisation in an sich bekannter Weise nach der Methodik der Suspensionspolymerisation vor. Dazu legt man im allgemeinen die Wasser- und Monomerphase unter Zusatz von Dispergiernmittel und Puffer vor.

Für die Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften können Thermostabilisatoren, z.B. sterisch gehin-
20 derte Phenole und Gleitmittel, z.B. Stearinsäure zugegeben werden.

In der Monomerphase befinden sich üblicherweise Molmassenregler sowie mindestens ein Initiator.

Durch mehrmaliges Aufpressen eines Inertgases wie Stickstoff und jeweils anschließendes Entspannen wird in der Regel der Reaktionsansatz inertisiert. Nach erneutem Aufpressen von Inertgas dispergiert man im allgeinen zunächst in der Kälte die Monomerphase durch Rühren in der Wasserphase und erhitzt dann
25 auf die Polymerisationstemperatur, die üblicherweise im Bereich von 80 bis 150 °C liegt. Der Druck im Kessel liegt üblicherweise zwischen 0,1 bis 1 MPa. Nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden ist die Polymerisation in der Regel abgeschlossen.

Das Molekulargewicht kann man durch geeignete Kettenüberträger, beispielsweise Mercaptane, oder durch eine geeignete Temperaturführung regulieren. Im allgemeinen wählt man Molekulargewichte im
30 Bereich von 50.000 bis 300.000, bevorzugt von 80.000 bis 200.000 g/mol (Gewichtsmittelwert des Molekulargewichtes).

Als Polymerisationsinitiatoren, die man in der Regel der Monomerphase zusetzt, verwendet man im allgemeinen übliche Radikalstarter wie Peroxide und Azoverbindungen, wobei man bevorzugt solche auswählt, deren Zerfallstemperaturen, d.h. Temperaturen, bei denen nach einer Stunde die Hälfte des
35 Initiators zerfallen ist, unterhalb von 150 °C liegen. Unter Umständen kann es dabei von Vorteil sein, auch ein Gemisch verschiedener Initiatoren einzusetzen. Die Einsatzmenge liegt in der Regel im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren.

Als Peroxid-Initiatoren eignen sich beispielsweise Peroxidcarbonate, Peroxiester, Diacylperoxide, Monoperoxidcarbonate, Perketale und Dialkylperoxide. Nach den bisherigen Beobachtungen besonders geeignet
40 sind Dilaurylperoxid, t-Butyl-per-2-ethylhexanoat, t-Butyl-per-3,5,5-trimethylhexanoat, 2,2-Bis(t-butylperoxy)-butan, 1,1Bis(t-butylperoxy)cyclohexan und Dibenzoylperoxid.

Als Azoverbindungen kann man Azobisisobuttersäurenitril oder Azobis(2,4-dimethyl)valeronitril einsetzen.

Die gesamte Initiatormenge liegt vorzugsweise zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das
45 Polymerisat.

Die Suspensionspolymerisate können übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten. Deren Anteil beträgt in der Regel bis zu 5, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspensionspolymerisate.

Übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung, Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe, Pigmente, Weichmacher, Antistatika und Flamm-
50 schutzmittel.

Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind z.B. Halogenide ausgewählt aus der Gruppe von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z.B. Lithium-, Natrium-, Kalium-Halogenide, und Kupfer-(I)-Halogenide, z.B. Chlorid, Bromide oder Iodide, oder Mischungen davon. Weiterhin kann man Zinkfluorid und Zinkchlorid
55 verwenden. Ferner kann man sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser Gruppe und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, einsetzen.

Gleit- und Entformungsmittel, die man in der Regel bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Masse zusetzen kann, sind beispielsweise Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerithrits mit langkettigen Fettsäuren. Geeignete Farbstoffe können die üblichen organischen Farbstoffe, organische Pigmente und Lacke sowie übliche anorganische Pigmente wie Titandioxid, Cadmiumsulfid sein. Als Weichmacher seien Dioctylphthalat, Dibenzylphthalat und Butylbenzylphthalat genannt.

Als Flammenschutzmittel sind auch solche Verbindungen geeignet, die Phosphor-Stickstoff-Bindungen enthalten, wie Phosphonnitrilchlorid, Phosphorsäureesteramide, Phosphorsäureamide, Phosphinsäureamide, Tris-(aziridinyl)-phosphinoxid oder Tetrakis- (hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid.

Weitere Ausführungen zur Suspensionspolymerisation von Acryl- und Methacrylverbindungen sind beispielsweise im Kunststoff-Handbuch, Band IX, "Polymethacrylate", Carl-Hauser-Verlag, München, 1975, S. 15ff, 31ff, beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber Verfahren aus dem Stand der Technik den Vorteil, daß der Belag an Reaktionsbehälterwänden, insbesondere bei emaillierten Edelstahlbehältern, die mit dem Reaktionsgemisch in Berührung kommen, fast vollständig unterdrückt werden kann.

Beispiele

Beispiele 1 bis 7

In einem emaillierten Edelstahl-Behälter (V2A-Stahl) von 15 l Inhalt wurde eine Mischung aus 6720 g Wasser, 5544 g Methylmethacrylat, 56 g Methacrylat, 13,6 g n-Dodecylmercaptan, 2,63 g t-Butylperethylhexylhexanoat, 2,3 g t-Butyl-per-3,5,5-trimethylhexanoat, 1,36 g 2,2-Bis-(t-butylperoxy)butan (als 50 gew.-%ige Lösung in einem C₆-C₈-Alkan-Gemisch ("leichtsiedender Petrolether")) sowie der entsprechenden in folgender Tabelle wiedergegebenen Mengen an Dispergator und Puffer zunächst bei Raumtemperatur mit Stickstoff inertisiert und anschließend unter Rühren auf 125 °C erhitzt und dann 3 h bei dieser Temperatur belassen. Nach dem abschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur wurde dann das Polymerisat durch Abfiltrieren und Trocknen gewonnen.

Bei den Versuchen 2 und 4 bis 6 wurde ein Teil des Dispergiermittel erst nach 1,5 h Reaktionszeit (Monomerumsatz von Methylmethacrylat (MMA) 50 Gew.-%) zu dem Reaktionsgemisch zugegeben.

Aus der Differenz zwischen theoretischer und tatsächlicher Ausbeute wurde der Polymerbelag (Mittelwert aus 3 Versuchen; Abweichungen $\pm 10\%$) an der Reaktorwand ermittelt.

Tabelle

Nr.	Dispergator [g]	Nachdosage [%]	Puffer [g]	Belag [g]
erfindungsgemäß				
1	42 MAS/MMA ¹	10	28 Zitrat ²	30
2	42 MAS/MMA ¹	20	28 Zitrat ²	10
zum Vergleich				
3	42 MAS/MMA ¹	--	28 Phosphat ³	430
4	42 MAS/MMA ¹	10	28 Phosphat ³	420
5	42 MAS/MMA ¹	--	28 Zitrat ²	390
6	102 PVOH ⁴	10	28 Zitrat ²	510
7	98 Polyacryls. ⁵	10	28 Zitrat ²	630

¹) Copolymerisat aus 64 Gew.-% Methacrylsäure und 36 Gew.-% Methylmethacrylat in Form einer 1,6 gew.-%igen wäßrigen Lösung (mit NaOH auf pH 7 eingestellt)

²) Trinatriumzitrat

³) Gemisch aus (a) Na₂HPO₄ • 12H₂O und (b) NaH₂PO₄ • 2H₂O ((a):(b) = 2,73:1)

⁴) Teilverseiftes Polyvinylacetat (Mowiol® 4088 der Fa. Hoechst; Viskosität einer 4 gew.-%igen Lösung in Wasser bei 20 °C: 40 mPa·sec; Hydrolysegrad: 88 mol-%)

⁵) Polyacrylsäure (Acrysol® A3 der Fa. Rohm and Haas; 20 gew.-%ig in Wasser)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduzierung des Wandbelages in Reaktionsbehältern bei der Suspensionspolymerisation von Acryl- und/oder Methacrylgruppen-haltigen Monomeren in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart eines Puffers, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zitronensäure, Alkalimetallzitraten, Erdalkalimetallzitraten und Ammoniumzitraten und eines Dispergiermittels durchführt, wobei man einen Teil des Dispergiermittels erst bei fortgeschrittener Polymerisation zugibt, und als Dispergiermittel ein Copolymerisat, erhältlich aus Methacrylsäure und einem C₁-C₄-Alkylester der Methacrylsäure, einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dispergiermittel ein Copolymerisat, erhältlich aus 50 bis 90 Gew.-% Methacrylsäure und 10 bis 50 Gew.-% Methylmethacrylat und/oder ein Alkalimetallsalz davon einsetzt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man 5 bis 30 Gew.-% des Dispergiermittels bei einem Monomerumsatz im Bereich von 20 bis 80 % des am schnellsten reagierenden Monomeren zusetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reaktionsbehälter einen emaillierten Edelstahlbehälter verwendet.
5. Verwendung eines Puffers und eines Dispergiermittels gemäß Anspruch 1 zur Reduzierung des Wandbelags in Reaktionsbehältern bei der Suspensionspolymerisation in Acryl- und/oder Methacryl-haltigen Monomeren.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 630 908 A3**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑴ Anmeldenummer: **94108907.0**

⑸ Int. Cl.⁶: **C08F 2/00, C08F 20/02,
C08F 20/12**

⑵ Anmeldetag: **10.06.94**

⑶ Priorität: **22.06.93 DE 4320660**

⑷ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.12.94 Patentblatt 94/52

⑹ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

⑻ Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **28.06.95 Patentblatt 95/26**

⑺ Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen (DE)**

⑿ Erfinder: **Deckers, Andreas, Dr.
Schulstrasse 11
D-55234 Flomborn (DE)
Erfinder: Schatz, Wolfgang, Dr.
Lisztstrasse 140
D-67061 Ludwigshafen (DE)
Erfinder: Endlich, Karl-Ludwig
Sackgaesschen 2
D-55120 Mainz (DE)
Erfinder: Zimmer, Günther, Dr.
Wildrosenweg 8
D-55129 Mainz (DE)**

⑓ Verfahren zur Reduzierung des Wandbelages bei der Suspensionspolymerisation von Acryl- und/oder Methacrylgruppen-haltigen Monomeren.

⑔ Reduzierung des Wandbelages in Reaktionsbehältern bei der Suspensionspolymerisation von Acryl- und/oder Methacrylgruppen-haltigen Monomeren sowie Verwendung eines Puffers und eines Dispergiermittels zur Reduzierung des Wandbelages in Reaktionsbehältern bei der Suspensionspolymerisation von Acryl- und/oder Methacrylgruppen-haltigen Monomeren.

EP 0 630 908 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 8907

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	US-A-4 972 036 (J.D.ELMORE) ---		C08F2/00 C08F20/02 C08F20/12
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 91, no. 24, 10. Dezember 1979, Columbus, Ohio, US; abstract no. 194120, 'METHYL METHACRYLATE COPOLYMERS' Seite 33 ;Spalte 1 ; * Zusammenfassung * & SU-A-687 084 (KAZANSKAYA V.F.) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24. April 1995	Prüfer Cauwenberg, C
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

MicroPatent® Family Lookup

Stage 1 Patent Family - "Complex"				Priorities and Applications			
CC	Document Number	KD	Publication Date	CC	Application or Priority Number	KD	Application or Priority Date
<input type="checkbox"/>	DE 4320660	A1	19950105	DE	4320660	A	19930622
<input type="checkbox"/>	DE 59403934	D1	19971009	DE	4320660	A	19930622
				DE	59403934	A	19940610
<input type="checkbox"/>	EP 630908	A2	19941228	EP	1994108907	A	19940610
				DE	4320660	A	19930622
<input type="checkbox"/>	EP 630908	A3	19950628	DE	4320660	A	19930622
				EP	1994108907	A	19940610
<input type="checkbox"/>	EP 630908	B1	19970903	EP	1994108907	A	19940610
				DE	4320660	A	19930622
<input type="checkbox"/>	ES 2105422	T3	19971016	DE	4320660	A	19930622
				ES	1994108907	T	19940610
<input checked="" type="checkbox"/>	US 5453472	A	19950926	US	1994255948	A	19940607
				DE	4320660	A	19930622

7 Publications found.

Information on the left side of the table relates to publication number, kind, and date; information on the right

covers the corresponding application and priority data for each publication.

Legend: CC=Country Code KD=Kind (Publication kind can differ from application/priority kind.)

Add Selected Documents to Order

Display the Extended Patent Family

Copyright © 2004, MicroPatent, LLC. The contents of this page are the property of MicroPatent, LLC including without limitation all text, html, asp, javascript and xml. All rights herein are reserved to the owner and this page cannot be reproduced without the express permission of the owner.